

①③ DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- ②② Date de dépôt..... 29 août 1972, à 16 h 13 mn.
④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 15 du 13-4-1973.
- ⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. B 29 d 7/00//C 08 f 29/00; D 21 h 5/00.
- ⑦① Déposant : Société dite : PRINCETON CHEMICAL RESEARCH, INC., résidant aux
États-Unis d'Amérique.
- Titulaire : *Idem* ⑦①
- ⑦④ Mandataire : Harlé & Léchopiez.
- ⑤④ Compositions polymères de butène-1 analogues au papier.
- ⑦② Invention de :
- ③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
30 août 1971, n. 175.988 aux noms de Jules Magder et Murray H. Reich.*

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention concerne de nouveaux produits plastiques à base de polymères de butène-1 contenant au moins une charge. L'invention concerne plus particulièrement des compositions polymères de butène-1 chargées, qui ont été étirées dans des conditions spécifiées, de façon à donner des produits ayant des caractéristiques de surface et d'opacité remarquablement modifiées par rapport à celles des compositions correspondantes non étirées.

Ces dernières années, la pâte de bois est devenue de plus en plus rare et le coût du ramassage des arbres pour la pâte s'est accru de la même façon. Cette rareté continue à rendre urgente la recherche d'autres sources de fibres cellulosiques pour la fabrication du papier, ainsi que la recherche de produits synthétiques de remplacement du papier, tels que ceux à base de résines synthétiques.

Dans la fabrication de la pâte et du papier, on utilise des quantités très importantes d'eau, ce qui pose de graves problèmes d'effluents. Par exemple, les usines de fabrication de pâte à papier rejettent de 120.000 jusqu'à 2.000.000 de litres d'eau par tonne de papier produit (selon l'organisation pour la Coopération Economique Européenne : "Réutilisation de l'eau usée en Allemagne", W.J. Muller, 1969). L'eau rejetée contient souvent des matériaux organiques, tels que des résidus de lignine, des sucres, du bois, des produits phénoliques, etc, qui peuvent être toxiques vis-à-vis de la vie aquatique et provoquer une demande biologique excessive en oxygène, ce qui conduit à des dommages écologiques sérieux aux cours d'eau, aux lacs et aux océans. D'autres polluants sont les fibres cellulosiques, les argiles et les composés sulfurés et chlorés. Les usines de fabrication de pâte et de papier contribuent aussi fortement à la pollution atmosphérique. Dans de nombreux cas, l'adjonction aux usines d'installations de réglage de la pollution et des effluents serait économiquement prohibitive ou conduirait à des augmentations importantes du coût de fabrication du papier.

Bien que diverses résines synthétiques telles que le polyéthylène et le propylène aient été proposées comme bases pour les produits de remplacement du papier, les surfaces de ces résines sont intrinsèquement hydrophobes et non polaires, ce qui conduit à une réceptivité faible ou inadéquate aux matières courantes d'écriture et d'impression, comme les encres, les crayons, la peinture, etc. Les essais pour améliorer la réceptivité à l'encre de

ces résines, par addition de charges polaires par exemple, se sont révélés infructueux, car des quantités relativement faibles de ces charges sont inefficaces puisque les particules de charge restent totalement encapsulées par les résines et ainsi la surface de la feuille présente encore une surface homogène non polaire. Des quantités plus importantes de charges conduisent à une détérioration des propriétés physiques telles que la flexibilité, la résistance au déchirement, la résistance à la traction, etc, au point que les résines chargées ne sont plus utilisables comme produits de remplacement du papier.

D'autres résines comme le chlorure de polyvinyle et le polystyrène, qui ont aussi été proposées sous diverses formes comme produits de remplacement du papier, sont difficiles à détruire par incinération sans que cela pose des problèmes de pollution ou de corrosion.

La présente invention a pour premier objet un produit de remplacement du papier à base de résine qui ne pose pas de problème d'effluent ou de problèmes d'environnement lors de sa fabrication, problèmes qui sont caractéristiques de l'industrie de la pâte et du papier. Un autre but de l'invention consiste à fournir des produits qui peuvent être fabriqués au moyen de l'appareillage classique de polymérisation et de traitement des matières plastiques.

Un autre objectif consiste à fournir des matériaux analogues au papier qui ont des propriétés de réceptivité à et de rétention de l'encre, sans nécessiter de traitement de surface ni faire appel à des procédés de revêtement de surface. Un autre objectif consiste à fournir des produits de remplacement du papier qui sont facilement éliminés par combustion dans les incinérateurs courants, sans créer de fumées, ni d'effluents corrosifs.

On a découvert à présent que des compositions convenables de polybutène chargées sous forme de feuilles ou de films, peuvent être étirées dans des conditions particulières pour donner des produits ayant des propriétés de réceptivité à et de rétention de l'encre ou ayant d'autres caractéristiques nouvelles analogues à celles du papier. Ces produits sont éminemment utilisables comme produits de remplacement du papier et pour la fabrication d'articles analogues au papier.

On prépare en particulier une matière en feuilles ayant des propriétés de rétention de l'encre par extrusion d'une compo-

sition comprenant (a) d'environ 20 à 97% en poids d'un polymère de butène-1 ayant un poids moléculaire supérieur à 20.000 environ, une isotacticité d'au moins 25% environ et une teneur en butène-1 d'au moins 50% environ en poids, et (b) d'environ 3 à 80% en poids d'au moins une charge normalement solide insoluble dans ce polymère pour former une feuille, et on étire cette feuille d'environ 5% au moins au-delà de sa contrainte à la limite élastique dénommée dans la suite limite d'élasticité, opacifiant ainsi cette feuille et lui conférant des propriétés de rétention de l'encre. La feuille est avantageusement étirée dans la direction longitudinale et dans la direction transversale de l'appareil de 20% au moins au-delà de sa limite d'élasticité.

Les compositions polymères de butène-1 de la présente invention ont des qualités accrues de résistance à la traction, de résistance à l'eau et à l'humidité, de résistance à l'état humide, de résistance au déchirement, de résistance au fluage, de résistance à la graisse et d'autres excellentes propriétés de protection, qui sont des propriétés intrinsèques de la résine de base. Au contraire, les papier à base cellulosique nécessitent l'addition d'autres matières telles que des apprêts, des résines synthétiques, etc, ou même la fabrication de stratifiés pour obtenir ces propriétés améliorées.

Un inconvénient sérieux des produits de remplacement du papier à base de résine synthétique qui ont été jusqu'alors proposés est le fait qu'ils ne se dégradent pas lorsqu'ils sont jetés à l'extérieur, à la différence du papier cellulosique qui se dégrade lorsqu'il est soumis aux intempéries et à l'action microbienne. A l'opposé, lorsqu'ils sont exposés aux radiations solaires extérieures, les produits de la présente invention peuvent être rendus dégradables au moyen de systèmes stabilisants appropriés et de traitements thermiques convenables, selon le procédé décrit dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 93.393 déposée le 27 Novembre 1970. Ainsi les produits de la présente invention peuvent être jetés et rendus destructibles par la dégradation extérieure, sans danger ni pollution pour l'environnement.

Les produits de la présente invention sont utilisables comme produits de remplacement des papiers d'écriture et d'impression. Ces utilisations englobent l'impression des revues et périodiques des revues commerciales et techniques; des livres d'indexation et des annuaires; des catalogues de vente par correspondance; des

catalogues commerciaux, des livres, en particulier des livres d'enfants, qui exigent une résistance supérieure au déchirement, des manuels et livres d'atelier, qui sont utilisés à l'extérieur et doivent avoir une résistance accrue à l'eau, à la graisse ou à l'huile; des protège-livres, des cartes de vœux; des documents tels que permis de conduire et passeports; des étiquettes et fiches, en particulier pour l'utilisation à l'extérieur; des couvertures de magazines et de catalogues; des menus, des recettes de cuisine; des publicités, annonces, prospectus, panneaux, affiches, enseignes et notices imprimées; des cartes, des cartes murales et des papiers muraux; ainsi que des reproductions d'art.

Comme autres utilisations, on peut mentionner les suivantes: papier graphique, papier à musique, papier à dessin et papier d'art; papier machine, papier de duplication, papier pour registre, enveloppe, diazo, papier à photocopier, papier pelure, papier Xerographique, lithographique et offset; papier pour ordinateur; papier photographique, fiches, cartes de sortie des données, papiers pour "listings" et cartes de traitement des données; liasses papier à lettre, papier machine, papier carbone, papier avion,

fournitures de bureau personnelles, livres d'exercices, tablettes pour écrire; billet de banque, papier pour chèque et pour timbrage.

D'autres utilisations des produits analogues au papier de l'invention se situent dans le domaine de l'emballage, où on peut citer, entre autres: sacs d'épicerie, sacs à provisions et sacs d'emballage; sacs à ordures; emballages en tissu pour fleurs et chaussures; encartage pour bonneterie et vêtements, garniture de sac à main; emballage pour produits alimentaires tels que fruits, viande, poisson et en particulier les produits gras comme le beurre, les saucisses, les morceaux froids, les aliments cuits, le fromage et les hamburgers et frites à emporter; produits de remplacement du papier cristal; sachets pour potages déshydratés et mélanges de sauces; garnitures intérieures de boîtes pour céréales et de paquets de biscuits; par chemin végétal; emballage pour surgelés; paquets de cigarettes; pochettes de disques, emballage d'expédition; sacs forts pour ciment, engrais, aliments, produits chimiques, etc.....

D'autres formes de mise en oeuvre des produits selon la présente invention sont utilisables comme articles textiles de remplacement, tels que nappes, serviettes de toilette

et serviettes de table; tenues d'hôpital et de femmes de chambre, gants pour médecins, bavettes et tabliers; rideaux; vêtements à jeter comme maillots de bain, culottes de bébé et garnitures de couches et serviettes hygiéniques; manteaux de pluie et vêtements de protection, couvre-sièges et garnitures d'appui-tête; non tissés et autres.

Lorsque les compositions de polybutène-1 chargées, en particulier sous forme de films ou de feuilles, sont étirées dans des conditions définies selon le procédé de la présente invention, on obtient des produits ayant des propriétés étonnamment différentes de celles des compositions correspondantes non étirées. Les compositions chargées deviennent remarquablement opaques ou moins transparentes et les compositions convenablement pigmentées ou teintées développent des contrastes colorés différents de ceux des compositions non étirées.

La seconde modification surprenante constatée est une modification importante des propriétés de surface du produit, si bien qu'en plus des caractéristiques du polymère de base, la surface présente maintenant également les caractéristiques et les propriétés physiques de la ou des charges. En d'autres termes, la feuille présente alors une surface hétérogène. Cette caractéristique particulière des compositions de polybutène-1 chargées et convenablement étirées n'est pas l'apanage d'autres polymères.

Par exemple, lorsqu'une feuille de polybutène-1 chargée de 50% environ de carbonate de calcium est convenablement étirée selon le procédé de la présente invention, la surface acquiert des propriétés de réceptivité et de rétention des encres habituelles d'impression ou d'écriture, contrairement à la surface de la composition non étirée, de laquelle on peut facilement effacer l'encre et qui n'a donc pas de propriétés de rétention de l'encre. Au contraire, les compositions de polyéthylène et de polypropylène semblablement chargées ne peuvent être étirées de façon à acquérir des surfaces ayant des propriétés de rétention de l'encre.

Les polymères de butène-1 utilisables dans la présente invention sont préparés de préférence par polymérisation du type Ziegler du butène-1, seul ou avec des monomères à insaturations oléfiniques, et on obtient des polymères ayant des poids moléculaires de 20.000 à 2.000.000 environ. On préfère habituellement utiliser en pratique dans cette invention des homopolymères de

72 30700

2150953

butène-1; néanmoins, on peut aussi utiliser des copolymères et terpolymères de butène-1 contenant plus de 50% de butène-1 et d'autres comonomères tels que : éthylène, propylène, styrène, butadiène, isoprène et alpha oléfines en C₅ à C₂₀.

5 Les butènes-1 utilisables dans la présente invention peuvent avoir une isotacticité d'au moins 25%, mais de préférence supérieure à 50%. Le degré d'isotacticité est mesuré par l'insolubilité dans l'éther diéthylique.

10 Les compositions de polybutène chargé doivent contenir de 20 à 97% de polymère de butène-1, et de préférence de 25 à 90% de polymère de butène-1.

On peut faire varier le type et la quantité de charge pour obtenir des propriétés particulières dans le polybutène étiré. Ainsi, des particules dont la taille est inférieure à 10
15 microns environ, par exemple du carbonate de calcium ayant une taille moyenne de 2 microns ou moins, fournissent une matière opaque blanche à texture régulière, ayant d'excellentes propriétés de rétention de l'encre et utilisable comme produit de remplacement du papier; le carbonate de calcium en particules de taille plus
20 importante, par exemple ayant en moyenne 7 microns ou plus, fournit une matière opaque blanche à texture rugueuse, ayant d'excellentes propriétés de rétention de l'encre. Une charge fibreuse comme la wollastonite fournit une matière opaque blanche à structure rugueuse, ayant d'excellentes propriétés de rétention de
25 l'encre et présentant l'aspect du tissu ou le "craquelé" du papier.

L'utilisation de charges de renforcement, telles que des silices ultrafines ou précipitées, des noirs de carbone, des copolymères styrène-butadiène à forte teneur en styrène, etc., donne
30 une raideur accrue, ou "craquelé".

Les charges peuvent aussi être utilisées pour modifier ou augmenter d'autres propriétés des feuilles étirées et opacifiées telles que la coloration, le degré de souplesse, le lustre, la douceur, la résistance, la résistance au déchirement, le caractère
35 retardateur de flamme, propriétés de barrière, etc., les procédés utilisés pour la réalisation des mélanges étant des procédés connus.

Les charges utilisables dans la présente invention peuvent être des solides minéraux ou organiques et peuvent être
40 choisies de façon à modifier les propriétés et à procurer des ca-

ractéristiques de surface particulières pour les films ou feuilles. Les charges minérales englobent les charges et pigments courants naturels et synthétiques , comme le kaolin, la bentonite et d'autres argiles; les carbonates et silicates de calcium, 5 de magnésium et de baryum; les oxydes et silicates d'aluminium, de zinc, de titane, de plomb et de zirconium; les hydroxydes de magnésium et d'aluminium; le mica, le talc, la ponce, l'amiante et la wollastonite; les sulfates de baryum et de calcium ; différents types de silice, comme les silices amorphes, les silices 10 de diatomées, les silices cristallines, les silices de renforcement, les silices ultra-fines et les silices pyrogéniques; les noirs de carbone; les silicates d'aluminium hydraté, le fluorure de sodium et d'aluminium, le verre en poudre, microsphéroïdal ou fibreux; le graphite; l'oxyde de fer; la lithopone et la 15 pyrophyllite. Pour des applications spéciales , on peut aussi utiliser les métaux en poudre ou en paillettes, comme l'aluminium, le fer ou le zinc.

Les charges organiques utilisables dans la présente invention englobent des polymères solides , comme le polystyrène ou 20 des copolymères de styrène; des homopolymères et copolymères de chlorure de vinyle; le polyéthylène, notamment les polyéthylènes de poids moléculaires ultra-élevé; le polypropylène; le polyméthylpentène-1; les copolymères et terpolymères d'éthylène; les acides et esters polyacryliques et polyméthacryliques, ainsi que leurs 25 copolymères; les esters de la cellulose, la cellulose microcristalline et la cellulose colloïdale; les caoutchoucs synthétiques à base de butadiène et de styrène et à base d'éthylène et de propylène; les polymères et terpolymères nitriliques comme l'acrylonitrile-butadiène-styrène; la farine de bois, les bourres de 30 coton; les polyamides, polyéthers et polyuréthanes.

En plus du polymère du butène-1 et des charges minérales et organiques, on peut ajouter à la composition un ou plusieurs additifs habituels rentrant dans la composition des matières 35 plastiques et des caoutchoucs, dans les proportions habituelles utilisées dans le but d'améliorer une propriété particulière. Ces additifs englobent les anti-oxydants ou pro-oxydants, les stabilisants thermiques, les stabilisants aux ultra-violets, les agents augmentant ou diminuant les propriétés de blanchiment optique, les cires, les résines hydrocarbonées, les stéarates métalliques, les épaississants et les lubrifiants. On peut incorporer

72 30700

en outre des pigments et des colorants, selon les pratiques habituelles, et on peut aussi utiliser des agents moussants pour des effets particuliers.

Lorsqu'on utilise des charges organiques polymères, la charge organique polymère de la composition ne doit pas excéder 150 parties pour 100 parties de polymère de butène-1 et on préfère que la charge polymère représente moins de 110 parties pour 100 parties de polymère de butène-1. La teneur en charge polymère est de préférence de 5 parties environ au moins, et plus avantageusement encore de 10 parties environ au moins pour 100 parties de polymère de butène-1 en poids.

La charge minérale de la composition ne doit pas excéder 80% en poids de la composition totale de polybutène chargée et on préfère que la composition totale ne contienne pas plus de 70% en poids de charge minérale. La teneur minimale en charge minérale peut être de l'ordre de 3% environ, et est de préférence de 5% environ lorsqu'on n'utilise pas d'autres charges.

Les compositions de la présente invention peuvent être préparées par les procédés habituels de mélange utilisant un appareillage tel que: broyeurs à deux tambours, mélangeurs Banbury, extrudeuses à vis jumelées ou mélangeurs en coquilles. Il peut être pratique de mélanger les matières polymères dans une première étape lorsqu'on utilise des charges polymères, puis d'incorporer toutes les matières minérales et les autres additifs organiques dans la composition polymère mélangée. On peut en variante effectuer l'opération entière de mélange en une seule étape.

La composition peut être mise sous la forme d'une feuille ou d'un film par l'un quelconque des procédés couramment utilisés par l'homme de l'art tel que l'extrusion à travers une filière plate, l'extrusion-soufflage ou le coulage d'un film, suivi le cas échéant d'un calendrage. Pour des applications spéciales, on peut aussi fabriquer des feuilles par moulage par compression ou injection.

Une caractéristique cruciale de la présente invention est la nécessité d'une opération particulière d'étirage, pour obtenir les propriétés désirées de surface modifiée et d'opacité. L'étirage des films plastiques est bien connu dans la technique et est couramment mis en oeuvre dans le but de procurer une "orientation" c'est-à-dire des propriétés physiques améliorées,

telles qu'un module de traction accru, diminuer l'élongation et souvent d'accroître la résistance à la traction. On sait que, pour orienter les polymères cristallins comme le polyéthylène et le polypropylène, on doit réaliser l'étirage dans un intervalle de température assez bien défini, habituellement appelé "intervalle de température d'orientation". Cet intervalle de température est approximativement équivalent aux températures supérieures à celles au-dessus desquelles les cristallites commencent à fondre mais inférieures à la température à laquelle les cristallites ne sont plus discernables.

Bien que les films ou les feuilles des compositions de polymères de butène-1 chargées puissent être orientées à des températures allant de 90°C environ jusqu'au voisinage du point de fusion cristalline du polymère, l'étirage des compositions de polymère de butène-1 chargées selon la présente invention dans l'intervalle de température d'orientation ne fournit pas les propriétés analogues aux propriétés du papier, qui sont caractéristiques des nouveaux articles définis présentement. Le procédé selon la présente invention nécessite que l'étirage soit effectué à des températures notablement inférieures à l'intervalle de température d'orientation, à savoir de préférence à des températures inférieures à 60°C environ et aussi basses que -25°C environ, avantageusement à des températures comprises entre 10 et 40°C environ et plus avantageusement encore comprises entre 20 et 35°C environ.

L'étirage est convenablement effectué en tant que dernière étape du procédé de fabrication et, bien qu'un étirage mono-axial fournisse des produits intéressants, on préfère étirer biaxialement les feuilles ou les films. Le film extrudé peut être par exemple refroidi sur un tambour de refroidissement et étiré par passage à travers des tambours "d'étirage" fonctionnant à une vitesse supérieure à celle du tambour de refroidissement. On peut utiliser des cadres élargisseurs et on peut aussi effectuer l'étirage au moyen de gaz sous pression, comme il est bien connu des hommes de l'art.

Comme il a été noté, l'étirage modifie la transparence et les caractéristiques de surface des compositions de polymère de butène-1 chargées. La valeur de l'étirage doit être suffisante pour provoquer le degré désiré d'opacification et de modification des propriétés de surface. Les compositions doivent être

étirées d'au moins 5% environ au-delà de leurs limites apparentes d'élasticité et de préférence de plus de 20% au-delà de leurs limites apparentes d'élasticité. Il faut noter que l'incorporation de charges, en particulier à des teneurs élevées, par exemple supérieures à 50% environ, conduit à diminuer la limite apparente d'élasticité et l'allongement à la rupture; la limite apparente d'élasticité est l'étirage au-delà duquel la feuille ne revient plus à ses dimensions initiales lorsqu'elle est libérée. La plus grande modification des propriétés de surface se produit lorsque les compositions sont étirées jusqu'à un allongement se situant juste au-dessous de leur point de rupture, c'est-à-dire de 75 à 90% environ de leur allongement à la rupture.

Les compositions peuvent être étirées immédiatement après leur mise en feuilles ou films, ou bien elles peuvent être vieilles pendant des périodes s'élevant jusqu'à une année et plus, avant étirage. La vitesse d'étirage est de préférence la vitesse la plus élevée qu'on peut obtenir et régler avec l'appareillage disponible; par exemple, en pratique, les films peuvent être étirés à des vitesses représentant jusqu'à 5000 % d'allongement par minute, mais des vitesses aussi faibles que 10% par minute peuvent aussi donner des produits intéressants.

Lorsqu'elles sont étirées monoaxialement, les compositions présentent en général une résistance à la traction dans la direction d'étirage, c'est-à-dire la direction de la machine, supérieure à celle dans la direction transversale. Avec un étirage biaxial, on peut rendre le rapport des résistances à la traction voisin de l'unité. Pour les produits qui doivent être utilisés comme produits de remplacement du papier, on désire habituellement que le rapport maximal des résistances à la traction, mesurées dans des directions perpendiculaires l'une à l'autre dans le plan de la feuille ou du film étiré, soit inférieur à 3:1 environ, et pour de nombreuses utilisations aussi voisin de 1:1 que possible. Néanmoins les produits de la présente invention sont utilisables pour de nombreuses applications lorsque ce rapport maximal des résistances à la traction est aussi élevé que 10:1.

Après étirage, les produits de la présente invention peuvent être transformés en articles analogues au papier ou en articles de remplacement du textile, par divers procédés qui sont bien connus dans la technique. Les feuilles peuvent par exemple être

72 30700

liées par adhésion,agrafées, cousues ou soudées à chaud . Dans le cas du collage par la chaleur,par exemple le long d'un côté de la feuille de remplacement du papier, la région collée voit diminuer ses propriétés analogues à celles du papier; mais la majeure

5 partie de la surface de l'article, qui n'a pas été exposée à la température de collage par la chaleur, conserve ses propriétés d'opacité, d'impression et d'autres propriétés avantageuses.

Les produits de l'invention seront plus longuement décrits, par référence aux dessins annexés, dans lesquels :

10 Fig.1 est une photographie au microscope à balayage de la surface d'une feuille avant étirage,la photographie ayant été prise avec un angle d'incidence de 45° du faisceau électronique, à un grossissement de 10.000 avant agrandissement photographique,

Fig.2 est une vue semblable de la feuille de la figure 1
15 après étirage;

Figs 3 et 4 sont des vues semblables d'un autre échantillon,avant et après étirage , à un grossissement de seulement 500; et

Figs.5 et 6 sont des vues correspondant respectivement aux
20 figures 3 et 4,mais à un grossissement de 10.000.

Si l'on se réfère plus particulièrement aux dessins, la feuille des figures 1 et 2 contenait 47,4 % de polybutène-1, 47,4% de carbonate de calcium, 5% de polystyrène et 0,2% d'acide stéarique. Les photographies ont été prises à un grossissement
25 de 10.000 avant agrandissement photographique,avec un angle d'incidence de 45° du faisceau électronique. L'étirage créé des micropores à la surface de la feuille, le diamètre moyen des pores (régions sombres sur les photographies)étant compris entre 0,5 et 0,01 micron environ ou moins. Les particules individuelles de car-
30 bonate de calcium utilisées comme charge sont aussi visibles.

Avant étirage (figure 1),les particules de charge sont apparemment pratiquement recouvertes d'une membrane constituée de la résine de polybutène-1,alors qu'après étirage (figure 2) la membrane s'est rompue autour de nombreuses particules individuelles
35 à la surface, en exposant lesdites particules. Ainsi la surface non étirée est pratiquement homogène,alors que la surface étirée contient à la fois des micropores et des particules exposées de charge. On pense que l'association des micropores et des particules exposées de charge explique les excellentes propriétés de
40 réceptivité et de rétention de l'encre que présentent les produits

72 30700

de la présente invention et contribue aussi à l'accroissement de leur opacité.

La figure 3 représente une composition un peu plus riche en charge, la vue ne représentant pas certains des détails de la figure 1, par suite d'un grossissement plus faible. La figure 4 ne montre presque pas de micropores, ceux-ci étant à peine visibles par suite de leur petite taille. A un grossissement 20 fois supérieur à celui des figures 1 et 2, les micropores sont facilement visibles, dans la figure 6 qui représente le produit étiré représenté sur la figure 5 avant étirage.

Dans les exemples suivants, qui illustrent plus complètement la présente invention et ne la limitent aucunement, toutes les parties sont en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1-

On a mélangé 47,4 parties de polybutène-1 ayant un indice de fusion de 0,8 et une insolubilité de 93% dans l'éther diéthylique avec 47,4 parties de carbonate de calcium dont les particules avaient un diamètre moyen de 2 microns et se répartissaient entre 0,3 et 8 microns, ainsi que 5 parties de polystyrène et 0,2 partie d'acide stéarique sur un broyeur à deux tambours à 107°C. La feuille broyée a été découpée en petits morceaux et introduite dans un broyeur Dreher pour obtenir des pastilles. Les pastilles de polybutène ont été extrudées dans une boudineuse Killion de 25,4 mm, à une température d'extrusion de 200°C environ, à travers une matrice en forme de baguette, pour obtenir des joncs de 6,35 mm environ de diamètre. Les baguettes extrudées ont été refroidies par entraînement à travers une enceinte remplie d'eau, au moyen d'un tambour de refroidissement. Les baguettes ont été découpées à une longueur de 30,5 cm et introduites de nouveau dans le broyeur Dreher pour obtenir des pastilles. Les pastilles de polybutène ont été extrudées dans une boudineuse Killion de 25,4 mm à une température de 210°C environ, à travers une matrice en forme de film de 15,24 cm. Le film extrudé a été jeté sur un tambour de refroidissement refroidi à l'eau pour obtenir un film de 0,38 mm. Le film translucide gris a été opacifié 30 minutes environ après filage, en maintenant une extrémité du film sur un système de serrage et en entraînant l'autre extrémité au moyen de tambours de calendrage à une vitesse d'extension de 600% par minute, pour obtenir des longueurs d'environ 10 x 61 cm de film opaque blanc. L'opération d'étirage a été effectuée à température ordinaire. Le numéro de

72 30700

l'expérience de laboratoire et la date de l'expérience ont été écrits sur le matériau opaque blanc ainsi que sur le matériau non étiré, au moyen d'un crayon à bille. L'encre ne pouvait pas être enlevée du film opaque blanc étiré par frottement avec un doigt. L'encre était facilement effacée du film non étiré ayant la même composition, par frottement des lettres avec un doigt. Le produit est représenté sur les figures 1 et 2, respectivement avant et après étirage.

EXEMPLE 2-

On a mélangé 46,9 parties de polybutène-1 ayant un indice de fusion de 0,8 et une proportion de 93 % d'insoluble dans l'éther, avec 46,9 parties de carbonate de calcium, 5 parties de polystyrène, 0,2 partie d'acide stéarique et 1 partie de jaune d'ultrazine (dérivé de tétrachloroisindolinone), au moyen d'un broyeur à 2 tambours à 108°C. La feuille a été découpée en petits morceaux et introduite dans un broyeur Dreher pour obtenir des pastilles. Les pastilles ont été mises sous forme de jongs comme dans l'exemple 1, les jongs ont été découpés en pastilles, puis extrudés à travers une matrice en forme de film de 15,24 mm pour obtenir un film de 0,457 mm d'épaisseur. Une pièce a été découpée dans le film et moulée par compression à 170°C en une feuille de 0,127 mm d'épaisseur. La feuille a ensuite été découpée en un ruban de 25,4 mm de largeur.

On a ensuite introduit un ruban dans une machine à tester l'allongement Instron, avec une séparation initiale des mâchoires de 25,4 mm. Le ruban a ensuite été étiré à la vitesse de 508 mm par minute, jusqu'à un allongement de 150%. Cela correspondait à une vitesse d'étirage de 2000% par minute. L'allongement à la rupture était de 170% environ.

Avant étirage, la feuille était lustrée, translucide, d'une coloration brun-jaunâtre et n'avait pas de propriété de rétention de l'encre ni du crayon. Après étirage, la feuille était non lustrée, jaune pâle et opaque et avait des propriétés de réceptivité et de rétention vis-à-vis de l'écriture au crayon et de l'encre.

On a étiré de même un second ruban, à une vitesse de 20% par minute jusqu'à un allongement de 125%. Après étirage la feuille était de même jaune pâle et opaque et avait des propriétés de réceptivité et de rétention pour l'encre et l'écriture au crayon.

EXEMPLE 3-

On a répété l'exemple 1, mais en utilisant du carbonate de

72 30700

calcium formé de particules ayant une taille moyenne de 7 microns et comprises entre 0,3 et 40 microns. La composition a été transformée en un film opaque blanc à texture rugueuse, ayant d'excellentes propriétés de rétention pour l'écriture au crayon, l'encre et l'écriture à la machine à écrire.

EXEMPLE 4-

On a répété l'exemple 1, en utilisant 34,9 parties de polybutène ayant un indice de fusion de 1,8, 59,9 parties de carbonate de calcium formé de particules ayant une taille moyenne de 2 10 microns, 5 parties de polystyrène et 0,2 partie d'acide stéarique. La composition a été transformée en un film opaque blanc ayant d'excellentes propriétés de rétention de l'encre.

Les figures 3 et 4 sont des photographies au microscope électronique à balayage de la surface de la composition avant et 15 après étirage, prises à un grossissement de 500 avant agrandissement photographique et sous une incidence de 45° du faisceau électronique. Les figures 5 et 6 sont des photographies correspondantes, faites au microscope électronique, de la feuille avant et après étirage prises à un grossissement de 10.000 avant agrandissement 20 photographique. La formation de micropores et l'exposition des particules individuelles de carbonate de calcium dans la composition étirée sont clairement visibles.

EXEMPLE 5-

On a répété l'exemple 1, en utilisant 74,8 parties de polybutène-1 ayant un indice de fusion de 1,8, 20 parties de wollastonite, 5 parties de polystyrène et 0,2 partie d'acide stéarique. La composition a été transformée en un film opaque blanc à texture rugueuse ayant d'excellentes propriétés de rétention de l'encre.

EXEMPLE 6-

30 On a répété l'exemple 1, en utilisant 74,8 parties de polybutène-1, 20 parties de silice précipitée ultrafine, 5 parties de polystyrène et 0,2 partie d'acide stéarique. La composition a été transformée en un film opaque blanc raide, analogue au papier.

EXEMPLE 7-

35 On a répété l'exemple 1, en utilisant 59,9 parties de polybutène-1, 34,9 parties de carbonate de calcium, 5 parties de polystyrène et 0,2 partie d'acide stéarique. La composition de polybutène chargée a été transformée en un film opaque blanc à texture lisse ayant d'excellentes propriétés de rétention de l'encre.

40 Ce produit de remplacement du papier est utilisable

72 30700

2150953

comme papier de machine à écrire et comme papier à dessin.

EXEMPLE 8-

On a répété l'exemple 1, en utilisant 66,5 parties de polybutène-1, 33,3 parties de carbonate de calcium et 0,2 partie d'acide stéarique. La composition de polybutène chargée a été transformée en un film opaque blanc ayant d'excellentes propriétés de rétention de l'encre et d'opacité. Ce produit est utilisable comme papier à imprimer pour livres. La résistance à l'allongement de la feuille dans la direction d'étirage était de 770 kg/cm^2 .

10 EXEMPLE 9-

On a malaxé 50 parties de polybutène ayant une teneur en isotactique de 93% et un indice de fusion de 2,3 dans un appareil Brabender Plast1-Corder, à 150°C , avec 25 parties de carbonate de calcium et 25 parties de polyéthylène haute densité. Les produits ont été malaxés pour donner un produit homogène. Le mélange malaxé a été moulé à 160°C dans une presse Pasadena en une feuille blanche translucide ayant une épaisseur de 0,254 mm. La feuille a été étirée manuellement le même jour, au-delà de sa limite d'élasticité, en une feuille opaque blanche de 0,127 mm. La feuille opaque blanche avait d'excellentes propriétés de rétention de l'encre. Avant étirage, la feuille n'avait pas de propriété de rétention de l'encre. Cette composition peut être utilisée pour des emballages pour congélateur.

EXEMPLE 10

25 On a répété l'exemple 9 avec 53 parties d'homopolymère de butène-1, 23,5 parties de chlorure de polyvinyle et 23,5 parties de carbonate de calcium. Les côtés ayant été serrés pour maintenir la feuille à une largeur constante, la feuille moulée de la composition a été étirée manuellement le même jour, à température ordinaire, de 122,2 mm de long et 0,284 mm d'épaisseur à 149,2 mm de long et 0,228 mm d'épaisseur. Le numéro de l'expérience de laboratoire et la date de l'expérience ont été écrits sur la feuille opaque blanche étirée et sur la feuille translucide non étirée. L'encre était effacée de la feuille non étirée, mais ne pouvait être effacée de la feuille opaque blanche étirée.

EXEMPLES 11 à 16

Les compositions données dans le tableau I ont été mélangées selon le procédé indiqué dans l'exemple 9, puis moulées à 160°C pour donner des feuilles ayant une épaisseur de 0,254 mm. Aucune de ces compositions ne contenait de charges minérales.

72 30700

2150953

Des rubans des feuilles moulées ont été étirés, soit manuellement, soit au moyen d'un appareil à mesurer l'allongement Instron. Les exemples 11 et 12 sont identiques, mais les échantillons ont été vieillis respectivement à température ordinaire pendant 5 moins d'un jour et pendant 3 mois. Dans tous les cas, les échantillons ont été étirés à température ordinaire au-delà de leur limite d'élasticité.

Comme le montre le tableau I, les échantillons des exemples 11, 12 et 13 avaient des propriétés de rétention de l'encre après 10 étirage, alors que les échantillons des exemples 14, 15 et 16, qui ne contenaient ni charges organiques ni charges minérales, n'avaient pas de propriétés de rétention de l'encre.

TABLEAU I : EXEMPLES 11 à 16

EXEMPLE N°	Parties en poids					
	11	12	13	14	15	16
15 Polybutène-1 (indice de fusion: 2,3)	69,3	69,3	65	100	100	100
20 Chlorure de polyvinyle	30,7	30,7	---	---	---	---
Polyméthacrylonitrile	---	---	15	---	---	---
Copolymère éthylène-propylène	---	---	20	---	---	---
25 Période de vieillissement entre moulage et étirage	moins d'un jour	3 mois	moins d'un jour	moins d'un jour	6 jours	plus d'un an
30 Propriété de rétention de l'encre après étirage	rétention	rétention	rétention	pas de rétention	pas de rétention	pas de rétention
Transparence avant étirage	transparent	transparent	transparent	translucide	translucide	translucide
Transparence après étirage	opaque	opaque	opaque	translucide	opaque	opaque

35 EXEMPLE 17-

On a mélangé 79,8 parties de résine de polybutène-1 ayant un indice de fusion de 1,8 à 15 parties de talc de qualité pour pigment, 5 parties de polystyrène et 0,2 partie d'acide stéarique, sur un mélangeur à 2 tambours à 107°C. La composition a été extrudée 40 comme dans l'exemple 1, en un film de 0,076 mm d'épaisseur. Le film a été étiré à température ordinaire avec une vitesse d'allon-

gement de 800% par minute, pour donner une feuille blanche opaque.

La feuille analogue au papier est utilisable comme emballage de produits alimentaires et comme emballage d'expédition.

EXEMPLE 18

5 50 parties de polybutène-1 ayant une teneur en isotactique de 93% et un indice de fusion de 2,3 ont été malaxées dans un appareil Brabender Plasti-Corder avec 25 parties de polypropylène ayant une viscosité intrinsèque de 1,64 et une cristallinité de 97% et 25 parties de carbonate de calcium, à 165°C environ, pour
10 donner un produit homogène. Le mélange a été moulé à 160°C en une feuille translucide blanche de 0,1 mm d'épaisseur.

La feuille a été étirée avec un allongement de 140% dans une direction, puis avec un allongement de 110% dans la direction perpendiculaire. La feuille analogue au papier résultante
15 était opaque; elle avait des propriétés de rétention de l'encre et était utilisable comme emballage de produits alimentaires.

-REVENDICATIONS-

1. Procédé pour l'obtention d'une matière en feuille analogue au papier, caractérisé en ce qu'il comprend l'extrusion d'une composition comprenant (a) de 20 à 97% environ en poids d'un polymère de butène-1 ayant un poids moléculaire supérieur à 20.000 environ, une isotacticité d'au moins 25% environ et une teneur en butène-1 d'au moins 50% environ en poids, et (b) de 3 à 80% environ en poids d'au moins une charge normalement solide, insoluble dans ledit polymère, pour former une feuille et l'étirage de cette feuille d'au moins 5% environ au-delà de sa limite d'élasticité,
5 ce qui a pour but d'opacifier cette feuille et de la rendre analogue au papier.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge dans la feuille résultante est formée de particules dont la taille est inférieure à 10 microns environ, ladite charge représentant de 5 à 80% environ en poids de la composition.
15
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la charge est un solide organique.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la charge est un polymère organique et représente au moins 10%
20 environ en poids de la composition.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la charge est un solide minéral.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la feuille est étirée dans deux directions transversales d'au moins
25 20% environ au-delà de sa limite d'élasticité.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à appliquer de l'encre sur la feuille.
8. Feuille étirée analogue au papier, caractérisée en ce qu'elle comprend (a) de 20 à 97% environ en poids d'un polymère de
30 butène-1 ayant un poids moléculaire supérieur à 20.000 environ, une isotacticité d'au moins 25% environ et une teneur en butène-1 d'au moins 50% environ en poids et (b) de 3 à 80% environ en poids d'au moins une charge normalement solide insoluble dans ledit polymère, cette feuille ayant un rapport maximum de résistance à
35 la traction de 10:1 environ dans des directions perpendiculaires l'une à l'autre.
9. Feuille selon la revendication 8, caractérisée en ce que la charge de ladite feuille est formée de particules dont la taille

est inférieure à 10 microns environ et représente de 5 à 80% environ en poids de la composition, ladite feuille ayant un rapport maximum de résistance à la traction de 3:1 environ et ayant des propriétés de rétention de l'encre.

- 5 10. Feuille selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle porte de l'encre en des endroits déterminés à l'avance.

72 30700

2150953

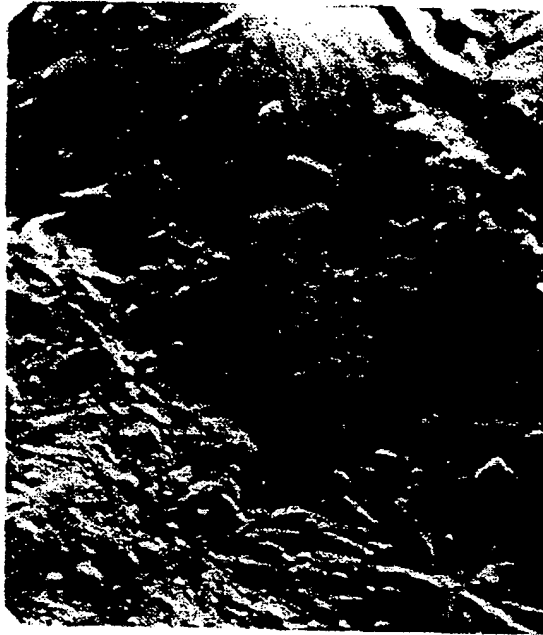


FIG. 1

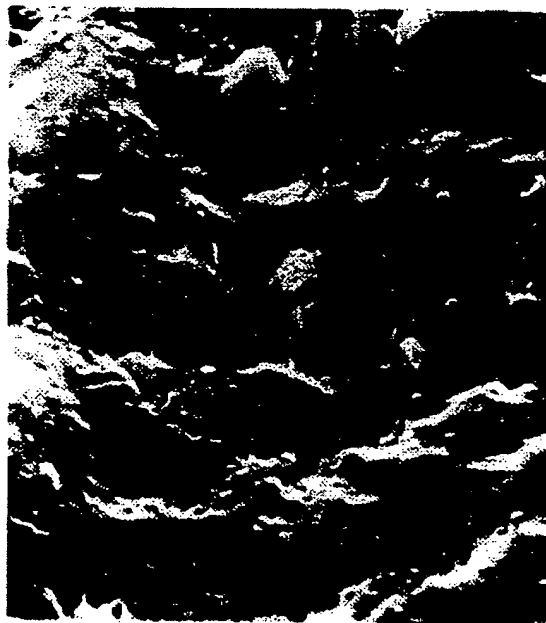


FIG. 2

72 30700

2150953

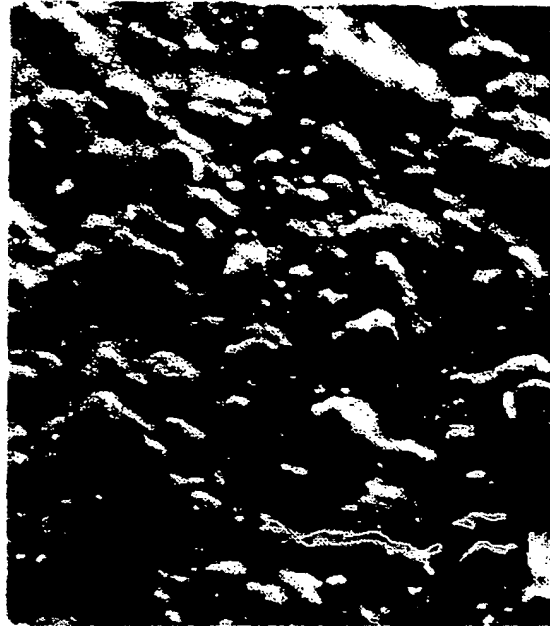


FIG.3

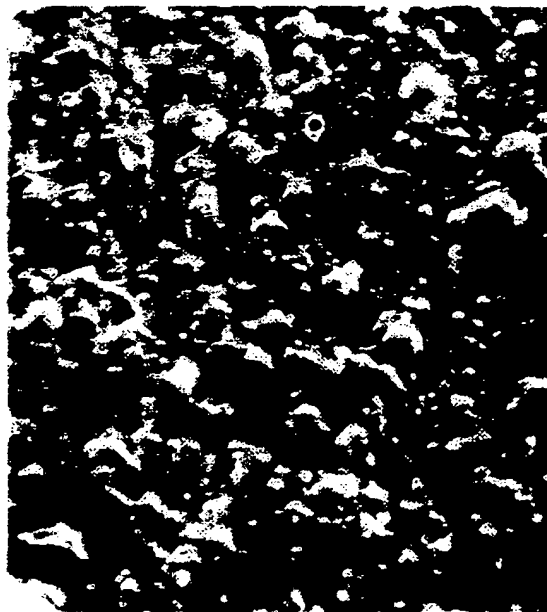


FIG.4

72 30700

2150953



FIG. 5

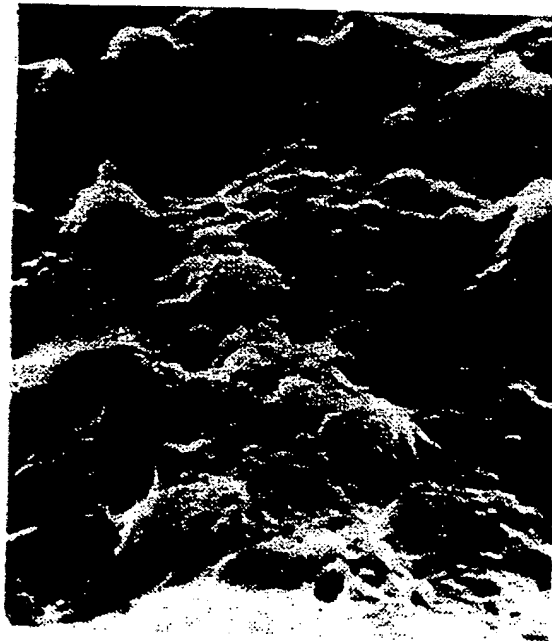


FIG. 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.